

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-232418

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 F 297/04
4/08

識別記号

MRE
MFD

庁内整理番号

6681-4J
7167-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ブロックコポリマー製造方法

⑯ 特 願 昭62-67729

⑰ 出 願 昭62(1987)3月20日

優先権主張 ⑱ 1986年3月24日 ⑲ 米国(US) ⑳ 843490

㉑ 発 明 者 アロンゾ ジーン キ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル、メドウブル
テイチェン ツク レン 426
㉒ 出 願 人 フィリップス ビトロ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル (番地な
ーリアム カンパニー し)
㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ブロックコポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 逐次方式ブロック共重合によるブロックコポリマーの製造方法であつて、

炭素原子8～12個を有する少なくとも1種のモノビニル芳香族モノマーおよび炭素原子4～6個を有する少なくとも1種の共役ジエンモノマーを、約55～95重量%のモノビニル芳香族モノマーと45～55重量%の共役ジエンモノマーとの割合で、溶媒重合条件下逐次仕込重合工程で重合させ、その際、前記のモノビニル芳香族モノマーおよび有機モノアルカリ金属開始剤から成る少なくとも2段階の別個の装入を共役ジエンモノマーの別個の装入に先行させ、これに続いて、前記のモノビニル芳香族モノマーと前記の開始剤との追加の別個の装入を行い、その後、共役ジエンモノマーおよびモノビニル芳香族モノマーの個々の連続的装入を行い、各装入モノマーは任意のその

後の装入物の添加の前に実質的に重合を完了させ、

前記の逐次装入重合工程は：

段階1：(S₁)

段階2：(S₁)

段階3：(B)

段階4：(S₁)

段階5：(B)

段階6：(S)

[式中、(S₁)は開始剤およびモノビニル芳香族モノマーを表わし、(B)は共役ジエンモノマーを表わし、そして、(S)はモノビニル芳香族モノマーを表わす]の6-段階の装入順序を使用し、それによつて末端樹脂状ブロックを有する、多組成、耐ひび割れ性で、色のうすい、透明な線状ブロックコポリマーを生成させることを特徴とする前記のブロックコポリマーの製造方法。

(2) 各段階で添加されるモノマーの添加および有機モノアルカリ金属開始剤の範囲として、

段階1：L-1 (mm) 0.312- 0.625

S - 1 (phm)	30-40
段階2: L - 2 (mhm)	0.312- 0.625
S - 2 (phm)	10-20
段階3: B - 1 (phm)	15- 2.5
段階4: L - 3 (mhm)	0.625- 1.875
S - 3 (phm)	10-20
段階5: B - 2 (phm)	30- 2.5
段階6: S - 4 (phm)	5-15
合計: S (phm)	55-95
B (phm)	45- 5
L (mhm)	1.25 - 3.125

(式中、Lは有機モノアルカリ金属開始剤を表わし、Bは共役ジエンモノマーを表わし、そして、Sはモノビニル芳香族モノマーを表わす)を使用する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(例) 各段階で添加するモノマー添加および有機モノアルカリ金属開始剤の範囲が:

段階1: L - 1 (mhm)	0.312- 0.625
S - 1 (phm)	30-40
段階2: L - 2 (mhm)	0.312- 0.469

- 3 -

(例) 逐次方式ブロック共重合によつて製造されたブロックコポリマーから形成されたプリスターバツクであつて、前記のブロック共重合が:

炭素原子8~12個を有する少なくとも1種のモノビニル芳香族モノマーおよび炭素原子4~6個を有する少なくとも1種の共役ジエンモノマーを、約55~95重量%のモノビニル芳香族モノマーと45~55重量%の共役ジエンモノマーとの割合で、溶融重合条件下逐次装入重合工程で重合させ、その際、前記のモノビニル芳香族モノマーと有機モノアルカリ金属開始剤とから成る少なくとも2段階の別個の装入を共役ジエンモノマーの別個の装入に先行させ、それに続いて、前記のモノビニル芳香族モノマーおよび前記の開始剤の追加の別個の装入を行い、その後、共役ジエンモノマーおよびモノビニル芳香族モノマーの個々の連続的装入を行い、各装入モノマーは任意のその後の装入物の添加前に実質的に重合を完了させ:

前記の逐次装入重合工程は:

段階1: (S₁)

- 5 -

S - 2 (phm)	10-15
段階3: B - 1 (phm)	10- 4
段階4: L - 3 (mhm)	0.625- 1.563
S - 3 (phm)	20-10
段階5: B - 2 (phm)	20-16
段階6: S - 4 (phm)	10-15
合計: S (phm)	70-80
B (phm)	30-20
L (mhm)	1.25 - 2.657

である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(4) 前記の共役ジエンモノマーとして1,3-ブタジエン、前記のモノビニル芳香族モノマーとしてスチレン、そして、前記の有機モノアルカリ金属開始剤としてn-ブチルリチウムを使用する特許請求の範囲第1項~第3項の任意の1項に記載の方法。

(5) 前記の段階1における装入物に、装入されたモノマー全量に基づいて0.01~1.0phmのテトラヒドロフランを含む特許請求の範囲第1項~第4項に任意の1項に記載の方法。

- 4 -

段階2: (S₁)

段階3: (B)

段階4: (S₁)

段階5: (B)

段階6: (S)

(式中、(S₁)は開始剤およびモノビニル芳香族モノマーを表わし、(B)は共役ジエンモノマーを表わし、そして、(S)はモノビニル芳香族モノマーを表わす]の6-段階装入順序を使用し:

それによつて、末端に樹脂状ブロックを有する、多組成、耐ひび割れ性で、色のうすい、透明な樹脂状ブロックコポリマーを生成させることから成ることを特徴とする前記のプリスターバツク。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、末端に樹脂状ブロックを有する多組成(polymodal)樹脂状ブロックコポリマーに関する。

他の態様において、本発明は反応領域に開始剤およびモノマーの逐次装入を含む末端樹脂状ブロックを有することを特徴とする多組成樹脂状コポリ

- 6 -

マーの製造方法に関する。

U. S. 4, 080, 407 明細書に記載されているような若干の従来技術物質は、各種の開始剤およびモノマーの装入順序によつて実質的に透明かつ無色のブロックコポリマーが製造されているが、衝撃強さおよび耐ひび割れ性に関しては完全に満足なものではない。入手できる若干のブロックコポリマーから製造された物品は、低黄褐色および高度の透明性に関しては全く満足なものである。しかし、これらの物品も幾分低い衝撃強さおよび衝撃時にひび割れの傾向を示す。

入手できるブロックコポリマーのかような欠陥は、包帯および注射器用のプリスターパック (blister pack) のような包装用途において顕著である。これらの透明無色のパックは内容物の表示並びに保護し、かつ、パック内を無菌雰囲気維持する目的を有する。輸送の間の押つぶしによるひび割れは、ひび割れたパックおよびそれらの内容物が空気の漏れによりパック内の無菌雰囲気汚染されたと仮定されて廃棄されるため非

- 7 -

から成る6段階装入順序で少なくとも1種の共役ジエンモノマーを少なくとも1種のモノビニル芳香族 (モノビニルアレン) モノマーと共重合させる。各段階では本質的に遊離モノマーが存在しなくなるまで重合を続ける。

本発明の多組成ブロックコポリマーは、それぞれ、 $S_1 - S_2 - B_1 - S_3 - B_2 - S_4$; $S_2 - B_1 - S_3 - B_2 - S_4$ および $S_3 - B_2 - S_4$ [式中、 S_1 、 S_2 、 S_3 および S_4 はそれぞれ、モノビニル芳香族モノマーの第1、第2、第3および第4装入 (段階1、2、4および6) の重合から得られたポリビニル芳香族ブロックを表わし; B_1 は共役ジエンモノマーの最初の装入の重合から得られたポリジエンブロック (段階3) を表わし; そして、 B_2 は共役ジエンモノマーの第2装入の重合から得られたポリジエンブロックを表わす (段階5)] で表示される高、中および低分子量種 (species) から成る。

本発明のコポリマーは、重合帯域に装入したモノマーの全重量に基づいて、約55～95、好ま

- 9 -

常に望ましくない。

従つて、特に包装分野において、透明、かつ無色に製造された物品に良好な衝撃強さ並びに耐ひび割れ性を付与することができるブロックコポリマーに対する必要性が存在する。

発明

本発明によつて、発明者等は重合帯域にモノマーおよび開始剤を逐次装入して、透明無色に製造された物品に良好な衝撃強さ並びに耐ひび割れ性を付与することができる能力を有するポリマーが得られる方法を見出した。本発明においては、

段階1: (S_1) : 開始剤およびモノビニル芳香族モノマー

段階2: (S_1) : 開始剤およびモノビニル芳香族モノマー

段階3: (B) : 共役ジエンモノマー

段階4: (S_1) : 開始剤およびモノビニル芳香族モノマー

段階5: (B) : 共役ジエンモノマー

段階6: (S) : モノビニル芳香族モノマー

- 8 -

しくは70～80重量%のモノビニル芳香族モノマー単位および45～5、好ましくは30～20重量%の共役ジエンモノマー単位を含有する。

本発明の実施のための概略および好ましい範囲をA表に要約する。記号L、SおよびBは、それぞれ、n-ブチルリチウムのような有機モノアルカリ金属開始剤、スチレンのようなモノビニル芳香族モノマーおよび1,3-ブタジエンのような共役ジエンモノマーを表わす。

- 10 -

A 表

多組成コポリマー製造のためのモノマーおよび開始剤範囲

段 階	#	成 分	広 い 範 囲	好ましい範囲
1	(S ₁)	L-1 (phm) ^{1,2}	0.02-0.04	0.02-0.03
		L-1 (mhm) ^{3,4}	0.312-0.625	0.312-0.625
		S-1 (phm)	30-40	30-40
2	(S ₁)	L-2 (phm)	0.02-0.04	0.02-0.03
		L-2 (mhm)	0.312-0.625	0.312-0.469
		S-2 (phm)	10-20	10-15
3	(B)	B-1 (phm)	15-2.5	10-4
4	(S ₁)	L-3 (phm)	0.02-0.12	0.04-0.09
		L-3 (mhm)	0.625-1.875	0.625-1.563
		S-3 (phm)	10-20	20-10
5	(B)	(B-2) (phm)	30-2.5	20-16
6	(S)	(S-4) (phm)	5-15	10-15
合 計		S (phm)	55-95	70-80
		B (phm)	45-5	30-20
		L (phm)	0.06-0.20	0.08-0.15
		L (mhm)	1.25-3.125	1.250-2.657

(S₁) は開始剤およびモノビニル芳香族モノマーを表わし；

(B) は共役ジエンモノマーを表わし；そして、Sは、モノビニル芳香族モノマーを表わす。

1. phm は全モノマー100重量部当りの部を表わす。
2. Lに対するphm はn-ブチルリチウム実験に基づく。
3. mhm は全モノマー100g当りの有機モノアルカリ金属開始剤のg-ミリモルを表わす。
4. Lに対するmhm は、任意の有機モノアルカリ金属開始剤に適用できる。

- 11 -

提示した量は痕跡のアルコールのような溶剤中の任意の毒に対する所製量は除外してある。

モノマー

共役ジエンモノマーは、炭素原子4～6個を含有し、そして、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン；2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンおよびビバリエン並びにそれらの混合物が含まれる。現在好ましいのは1, 3-ブタジエンである。

モノビニル芳香族モノマーは、炭素原子8～12個を含有し、そして、スチレン、 α -メチルスチレン、p-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、o-ビニルトルエン、4-エチルスチレン、3-エチルスチレン、2-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレンおよび2, 4-ジメチルスチレン並びにそれらの混合物が含まれる。現在好ましいのは、スチレンである。

重合

重合工程は、反応混合物を-10～150℃の範囲内、好ましくは0～110℃の範囲内の任意

- 12 -

適な量はA表に示した範囲に包含される。

重合は好ましくは不活性気体雰囲気下の酸素および水の実質的に不存在下で実施される。停止処理の前には反応塊は、各ポリマー鎖の一端にアルカリ金属カチオンが存在する非常に高い率の生きている(living)分子を含有する。水またはアルコールのような供給物中の不純物は反応塊中のモノアルカリ金属リビングポリマーの量を減少させる。

重合工程の終りで、この系を当業界で公知のように水、アルコール、フェノールまたは線状飽和脂肪族モノおよびジカルボン酸のような活性水素化合物で処理してリビングポリマー上の末端炭素-リチウム結合を炭素-水素結合に転化させてコポリマーと分離させる。ポリマーセメント、すなわち、重合溶媒中のポリマーを停止剤(水および二酸化炭素)および酸化防止剤で処理し、その後溶剤を蒸発分離させて固体含量を増加させるのが好ましい。

樹脂状コポリマー生成物は、成形物品およびシ

- 14 -

の好適な温度および反応混合物を実質的に液相に維持するのに十分な圧力で炭化水素希釈剤中において行なわれる。好ましい炭化水素希釈剤には、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンおよびそれらの混合物のような線状およびシクロパラフィンが含まれる。現在好ましいのはシクロヘキサンである。

n-ブチルリチウムのようなn-アルキルモノアルカリ金属の効果を向上させるためにテトラヒドロフランのような極性有機化合物の少量も炭化水素希釈剤中に必要である。約0.01～1.0 phm (全モノマー100部当りの部)、好ましくは0.02～0.1(phm)になるテトラヒドロフランの量が好適である。

開始剤は式RM(式中、Rは炭素原子4～8個を含有するアルキル、シクロアルキルまたはアリールカルボアニオンであり、Mはアルカリ金属カチオンである)の任意の有機モノアルカリ金属化合物である。現在好ましい開始剤はn-ブチルリチウムである。有機モノアルカリ金属開始剤の好

- 13 -

ートのような有用な物品に加工する前に通常酸化防止剤、剥離剤などと配合される。

次の実施例によつて本発明を説明する。

実施例I

本実施例では、末端に樹脂状ブロックを有する本発明の多組成線状ブロックコポリマーの製造を説明する。n-ブチルリチウム開始剤を使用して6段階工程においてスチレンと1, 3-ブタジエンとを共重合させた。実験は窒素下の2ガロンのジャケット付ステンレス鋼反応器中において行つた。無水反応混合物を重合工程の間連続的にかく拌した。停止は二酸化炭素および水の慣用的使用によつて行つた。イルガノツクス(Irganox) 1078(0.25 phm)およびトリス(ノニルフェニル)ホスファイト(TNPP)(1.0 phm)の混合物をコポリマー生成物の単離の前に添加した。本発明の方法を第I表に要約する。

- 15 -

第 I 表

末端に樹状ブロックを有する多組成物状ブロックコポリマー

実験 1 ^a				実験 2 ^b					
段 階 ^a	成 分 ^b	Gm.	phm ^c	重 合 時間 (分)	段 階	成 分	Gm.	phm	重 合 時間 (分)
1 (S ₁)	C ₆ H ₁₂	2088	153	15	1 (S ₁)	C ₆ H ₁₂	2135	157	12
	THF	0.54	0.04			THF	0.54	0.04	
	S	435	32			S	435	32	
	NBL	0.408	0.03			NBL	0.408	0.03	
2 (S ₁)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	12	2 (S ₁)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	13
	NBL	0.408	0.03			NBL	0.408	0.03	
	S	204	15			S	177	13	
3 (B)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	15	3 (B)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	15
	B	82	6			B	109	8	
4 (S ₁)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	16	4 (S ₁)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	18
	NBL	0.408	0.03			NBL	0.408	0.03	
	S	190	14			S	204	15	
5 (B)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	15	5 (B)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	19
	B	245	18			B	231	17	
6 (S)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	17	6 (S)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	17
	S	204	15			S	204	15	

a 記号 S₁、B および S は、それぞれ、スチレンおよび n-ブチルリチウム開始剤；1、3-ブタジエン；およびスチレンを表す。

b 記号、C₆H₁₂、THF および NBL はそれぞれ、シクロヘキサン、テトラヒドロフランおよび n-ブチルリチウムを表す。

c 記号、phm は全モノマー 100 重量部当りの表記成分の重量部を表す。

各実験において、全モノマーは 1360g であった。

* この実験におけるブタジエン/スチレン重量比は 24/76 であった。

この実験におけるブタジエン/スチレン重量比は 25/75 であった。

- 16 -

第 I 表の 2 種の発明実験を参照すると、生成物は、3 部分のスチレンおよび開始剤（段階 1、2 および 4）、2 部分の 1、3-ブタジエン（段階 3 および 5）および最終部分のスチレン（段階 6）を含む 6-段階工程において製造されたことは明らかである。重合槽へ反応体を装入するこの順序は、生成物中の高、中および低分子量コポリマー上に末端樹状ブロックを生成する。

段階 1、2 および 4 における開始剤の逐次装入（すなわち、開始剤の 3 回装入）の結果として、第 I 表の実験 1 および 2 のコポリマー生成物は例えば 3 組成 (Trimodal) のような多組成と称せられる。3 組成の語は、段階 1、2 および 4 における新規のポリマー連鎖の創始によつて生じた高、中および低の 3 種の分子重量の生成を意味する。すなわち、段階 1 においてはスチレン連鎖が n-ブチルリチウムによつて創始され、スチレンモノマーが存在しなくなるまで生長を続け、理想的には相当する分子量の S-L リビングポリマーが得られる。第 2 段階における開始剤およびスチレ

ンの追加添加によつて新しいポリスチレン連鎖が創始され、段階 1 において創始されたポリスチレン連鎖を生長させる。全スチレンモノマーが重合した 2 段階後、2-組成種

S₁-S₂-L I および S₂-L I

（式中、S はポリスチレンブロックを表わし、下の数字はモノマー添加の段階を示す）として表わすことができる。段階 3 における 1、3-ブタジエンの添加によつて上記の各リビングポリマー中に共役ジエンが配合され 2 組成コポリマーが生成される：

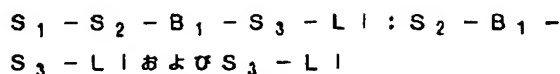
S₁-S₂-B₁-L I および S₂-B₁-L I

（式中、S₁ および S₂ はポリスチレンブロックであり、B₁ はポリブタジエンブロックである）。

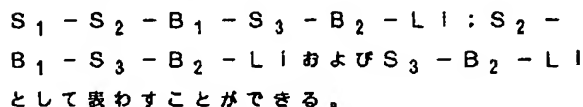
段階 4 において追加のスチレンおよび n-ブチルアルミニウムが導入され、新規のポリスチレン連鎖が創始され、そして、既存の S₁-S₂-B₁-L I および S₂-B₁-L I リビングポリマーが生長する。全モノマーが重合した段階 4 の後の 3 組成種は高、中および低分子量種を示す、

- 17 -

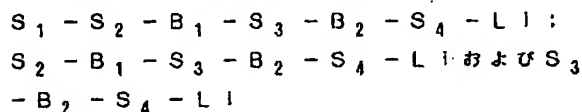
- 18 -



として表わすことができる。段階5および6においては、追加の開始剤の添加はなく従つて生成されたコポリマーに対しては3組成コポリマーの呼称が適切である。段階5における1, 3-ブタジエンの配合後の前記の3組成種、すなわち、高、中および低分子量は：

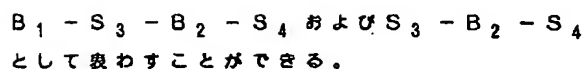
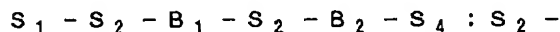


段階6においてスチレンを配合後は、前記の高、中および低分子量種は、それぞれ、



として表わすことができる。

重合の停止および生成物の回収後、これらの種は



実施例Ⅱ

本実施例では、従来技術特許U. S. 4, 080, 407による末端樹脂ブロックを有する線状ブロックコポリマーの製造を説明する。n-ブチルリチウム開始剤を使用する4段階工程においてスチレンと1, 3-ブタジエンとを共重合させた。実験は窒素下の2-ガロンジャケット付ステンレス鋼反応器中において行つた。重合工程の間無水反応混合物を連続的にかく拌した。二酸化炭素および水の慣用的使用によつて停止させた。予備的方法を第Ⅱ表に要約する。

- 20 -

第Ⅱ表

末端樹脂状ブロックを有する線状ブロックコポリマー製造の対照実験

対照実験1*					対照実験2				
段階 ^a	成分 ^b	Gm.	phm ^c	重合時間(分)	段階	成分	Gm.	phm	重合時間(分)
1(S ₁)	C ₆ H ₁₂	2406	177	16	1(S ₁)	C ₆ H ₁₂	2406	177	13
	THF	0.54	0.04			THF	0.54	0.04	
	S	503	37			S	503	37	
	NBL	0.408	0.03			NBL	0.38	0.028	
2(S ₁)	C ₆ H ₁₂	182	13.4	26	2(S ₁)	C ₆ H ₁₂	182	13.4	23
	NBL	0.95	0.07			NBL	0.95	0.07	
	S	272	20			S	272	20	
3(B)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	15	3(B)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	14
	B	340	25			B	340	25	
4(S)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	15	4(S)	C ₆ H ₁₂	91	6.7	12
	S	245	18			S	245	18	

* これらの実験(U. S. 4, 080, 407の教示によつて行つた)のアタジエン/スチレン重量比は25/75であつた。

a 記号S₁、BおよびSは、それぞれ、スチレンおよびn-ブチルアルミニウム開始剤；1, 3-ブタジエン；およびスチレンを表わす。

b 記号C₆H₁₂、THFおよびNBLはそれぞれ、シクロヘキサン、テトラヒドロフランおよびn-ブチルリチウムを表わす。

c 記号phmは全モノマー100重量部当り表示成分の重量部を表わす。
全モノマーは1360gであつた。

- 21 -

第Ⅱ表の対照実験を参照すると、生成物は2部分のスチレンおよび開始剤（段階1および2）、1部分の1, 3-ブタジエン（段階3）および最終部分のスチレン（段階4）を含む4-段階工程で製造されたことは明らかである。重合帯域への反応体のこの投入順次は、生成物中の高および中分子重量種の各々に末端樹脂状ブロックを有する生成物になる。

段階1および2における開始剤の逐次投入、すなわち開始剤の2段階投入の結果として、第Ⅱ表の実験1および2において得られたコポリマー生成物は、実施例Ⅰの発明コポリマーが3組成であったのに対して、多組成、すなわち、2組成コポリマーと呼ばれる。2組成の語は、段階1および2における新規のポリマー連鎖の創始によつて生じた高および低分子重量種の生成を意味する。例えば、段階1においては、リビングポリスチレン連鎖はn-ブチルリチウムによつて開始され、そして、スチレンモノマーが存在しなくなるまで生長を続け、理想的には相当する分子量の S_1 -リビ

- 22 -

組成の語が適切である。

すべてのスチレンモノマーが配合された後の2組成種（高分子および低分子量）は、それぞれ $S_1-S_2-B_1-S_3-Li$ および $S_2-B_1-S_3-Li$

（式中、Sはポリスチレンブロックを示し、 B_1 はポリジエン誘導ブロックを示し、下の数字はモノマー添加の段階を示す）として表わすことができる。重合の停止および生成物の回収後、これらの種は：

$S_1-S_2-B_1-S_3$ および $S_2-B_1-S_3$ として表わすことができる。

実施例Ⅰの生成物（発明）中に存在するコポリマー種および実施例Ⅱの生成物（従来技術）中に存在するコポリマー種は下記のように比較することができる：

- 24 -

ングポリマー連鎖になる。スチレンおよび開始剤をさらに添加すると（段階2）新しいポリスチレン連鎖が創始され、段階1において創始された生きた S_1-Li 種が生長する。すべてのスチレンモノマーが重合した2段階後の2組成種は：

S_1-S_2-Li および S_2-Li

（式中、Sはポリスチレンブロックを表わし、下の数字はモノマー添加の段階を示す）によつて表わすことができる。開始剤の添加を伴わない段階3における1, 3-ブタジエンモノマーの添加および段階4におけるスチレンモノマーの添加は生成物の組成性（modality）を変化させない。

段階3における1, 3-ブタジエンの添加は各リビングポリマー中に共役ジエンが配合されて2組成コポリマーが得られる、

$S_1-S_2-B_1-Li$ および S_2-B_1-Li

（式中、 S_1 および S_2 はスチレンブロックであり、 B_1 はポリブタジエンブロックである）。

段階4において開始剤なしで追加のスチレンが添加されるが、生成されたコポリマーにはなお2

- 23 -

発明コポリマー (実施例Ⅰ) (3組成)	従来技術コポリマー (実施例Ⅱ) (2組成: U.S. 4,080,407)
高分子量	高分子量
$S_1-S_2-B_1-S_3-B_2-S_4$	$S_1-S_2-B_1-S_3$
中分子量	
$S_2-B_1-S_3-B_2-S_4$	
低分子量	低分子量
$S_3-B_2-S_4$	$S_2-B_1-S_3$

実施例Ⅲ

本実施例では、3組成発明コポリマーの試験試料の性質と2組成対照コポリマーから製造された試験試料の性質とを比較する。発明コポリマーは実施例Ⅰの第Ⅰ表に要約した方法によつて製造した。対照コポリマーはU.S. 4,080,407（実施例Ⅱの第Ⅱ表参照）によつて製造した。比較結果を第Ⅲ表に示す。

- 25 -

第Ⅲ表

発明コポリマーと対照コポリマーとの比較

	対照コポリマー		発明コポリマー	
	実施例Ⅱの実験1および2	実施例Ⅱの実験1および2	実施例Ⅰの実験1および2	実施例Ⅰの実験1および2
1	7.5	9.9	12.1	9.8
2	0.7	0.8	1.0	1.0
3	4.7	4.5	4.1	4.8
4	219	219	200	187
5	5530	5520	4950	5010
6	72	72	71	69
7	201	192	186	184
8	145	150	322	399
9	36	37	118	112
10	なし	なし	あり	あり

* U. S. 4, 080, 407の教示によつて製造した。

第Ⅲ表における性質の要約を参照すると、3組成発明コポリマーは、衝撃強さおよび耐ひび割れ性に関して対照コポリマーより明らかにすぐれていた。発明コポリマーは衝撃下で耐ひび割れ性を示したが、対照コポリマーはこの性質を示さなかった。発明コポリマーのガードナー衝撃値は110～120 in-lbs の範囲内であつたが、対照コポリマーの衝撃値は35～40 in-lbs の範囲内であつた。青色度および曇り率に関しては、対照コポリマーは発明コポリマーに匹敵した。

当業者には、本発明の精神並びに範囲から逸脱することなく合理的な変法および改良が明らかになるであろう。

代理人 浅 村 皓